

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-266606

(43)Date of publication of application : 24.09.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/00
B32B 27/20
C09D 4/00
C09D163/00
C09D171/00
C09D183/00
C09D201/00
G02B 1/11

(21)Application number : 2002-068266

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.2002

(72)Inventor : OCHIAI SHINSUKE

(54) TRANSPARENT BASE WITH CURED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material having a sufficient antireflection performance only with a single antireflection film.

SOLUTION: A transparent base comprises a cured film formed of porous fine particles, non-porous inorganic compound fine particles, and a composition containing a binder component selected from the group consisting of a curable compound and a resin on a surface of a base. The porous fine particles are preferred to be silica fine particles, and a porous silica having a double structure with its coated surface or a porous composite oxide containing a silica is effective. As the binder component, a curable compound such as, for example, a multifunctional radical polymerizable compound, a cationic polymerizable compound, a hydrolyzable organic silicon compound or the like is effective. As the cationic polymerizable compound, an oxetane compound is used, and as desired, an epoxy compound, a multifunctional radical polymerizable compound, a hydrolyzable organic silicon compound or the like can be used together.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-266606

(P 2 0 0 3 - 2 6 6 6 0 6 A)

(43)公開日 平成15年9月24日(2003.9.24)

(51) Int. C1.	識別記号	F I	マーク(参考)
B32B 27/00	101	B32B 27/00	101 2K009
27/20		27/20	Z 4F100
C09D 4/00		C09D 4/00	4J038
163/00		163/00	
171/00		171/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-68266(P 2002-68266)	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成14年3月13日(2002.3.13)	(72)発明者	落合 伸介 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株 式会社内
		(74)代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬化被膜付き透明基材

(57)【要約】

【課題】 単層の反射防止膜だけで、十分な反射防止性能を有する材料を提供する。

【解決手段】 基材表面に、多孔質微粒子と、多孔質でない無機化合物微粒子と、硬化性化合物及び樹脂から選ばれるバインダー成分とを含む組成物からの硬化被膜が形成された透明基材が提供される。多孔質微粒子は、シリカ微粒子であるのが好ましく、また、表面が被覆された二重構造を有する多孔質シリカ又はシリカを含む多孔質複合酸化物であるのも有効である。バインダー成分は、硬化性化合物、例えば、多官能ラジカル重合性化合物や、カチオン重合性化合物、加水分解性有機ケイ素化合物などであるのが有利であり、また、カチオン重合性化合物としてオキセタン化合物を用い、所望により、エポキシ化合物、多官能ラジカル重合性化合物、加水分解性有機ケイ素化合物などを併用することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材表面に、多孔質微粒子と、多孔質でない無機化合物微粒子と、硬化性化合物及び樹脂から選ばれるバインダー成分とを含む組成物からの硬化被膜が形成されていることを特徴とする透明基材。

【請求項2】多孔質微粒子が、多孔質のシリカ微粒子である請求項1に記載の透明基材。

【請求項3】多孔質微粒子が、表面を被覆された二重構造を有する多孔質シリカ又はシリカを含む多孔質複合酸化物である請求項1に記載の透明基材。

【請求項4】無機化合物微粒子が、多孔質でないシリカ微粒子である請求項1に記載の透明基材。

【請求項5】組成物中のバインダー成分が、多官能ラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物及び加水分解性有機ケイ素化合物から選ばれる硬化性化合物の1種又は2種以上を含有する請求項1に記載の透明基材。

【請求項6】バインダー成分が、オキセタン化合物及びエポキシ化合物から選ばれるカチオン重合性化合物を含有する請求項5に記載の透明基材。

【請求項7】バインダー成分が、分子内にシリル基を有するオキセタン化合物又はその加水分解縮合物を主成分とするカチオン重合性化合物を含有する請求項5に記載の透明基材。

【請求項8】硬化被膜が、1.20～1.45の屈折率及び0.01～1μmの膜厚を有し、反射防止機能を有する被膜である請求項1～7のいずれかに記載の透明基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に反射防止性の硬化被膜が形成された透明基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ディスプレイ用のガラスや樹脂等の透明基材の表面には、反射防止膜などの機能性被膜が形成され、利用されてきた。特にコストの面から、蒸着法やスパッタリング法ではなく、反射防止材料を塗料にして塗布することにより得られる被膜を形成した基材が多く開発されている。例えば、特開平8-100136号公報には、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体に、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物を配合した、反射防止膜を形成するのに用いられるフッ素系塗料が記載されている。

【0003】しかしながら、従来用いられている反射防止膜は、その反射防止性能が不十分であり、例えば上記特開平8-100136号公報に記載のものは、屈折率が1.43程度であって、十分な反射防止性能が得られなかつた。また、反射防止性能を高めるために反射防止層を高屈折率層と低屈折率層からなる二層構成にすることが、特開2001-315242号公報に示されているが、この場合、反射率が低くなるのは特定の波長を中心とする100～200nmの波長範囲だけであり、他の波長では反射率が

逆に高くなるために、反射光が干渉により強く着色するという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者は、単層の反射防止膜だけで、十分な反射防止性能を有する材料を開発すべく、鋭意研究を行った結果、特定の組成物を硬化して得られる被膜が、十分な反射防性能を有することを見出し、本発明に至った。

【0.0.0.5】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、基材表面に、多孔質微粒子と、多孔質でない無機化合物微粒子と、硬化性化合物及び樹脂から選ばれるバインダー成分とを含む組成物からの硬化被膜が形成されている透明基材を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の透明基材は、表面に被膜が形成されたものであって、この被膜は、次の三成分を含む組成物から形成される。

【0007】(A)多孔質微粒子、(B)多孔質でない無機化合物微粒子(以下、「多孔質でない」という語を省略して、単に「無機化合物微粒子」と呼ぶことがある)、並びに(C)硬化性化合物及び樹脂から選ばれるバインダー成分。

【0008】したがってこの被膜は、バインダー成分である硬化性化合物の硬化物中に、又はバインダー成分である樹脂中に、多孔質微粒子と無機化合物微粒子の両者が分散したものとなる。この被膜が適當な厚み及び屈折率を有するようすれば、反射防止層として作用する。この被膜は、硬化性化合物又は樹脂中に多孔質微粒子及び無機化合物微粒子を分散させた組成物からなる被膜を基材上に形成し、バインダー成分が硬化性化合物である場合にはその被膜を硬化させることによって、またバインダー成分が樹脂である場合にはその被膜から溶剤などの揮発分を揮発させることによって、得ることができる。

【0009】多孔質微粒子は特に限定されないが、平均粒径が5nm～10μmの範囲にあるものが好ましく用いられる。特に反射防止膜として被膜を形成する場合には、平均粒径が5nm～100nmの範囲にある多孔質微粒子がより好ましい。粒径があまり小さいものは工業的に製造することが困難であり、また粒径があまり大きくなると、被膜の透明性などの光学性能が低下するため、好ましくない。

【0010】多孔質微粒子としては、材料そのものの屈折率が低く、かつ強度を有することから、多孔質シリカ微粒子が好ましい。多孔質シリカ微粒子は、屈折率が1.2～1.4程度であり、通常のシリカ微粒子の屈折率1.46に比べて屈折率が低く、反射防止材料を形成するうえで好ましい。多孔質シリカ微粒子としては、例えば、特開平7-48527号公報に示されるように、アルコ

キシシランをアルカリの存在下で加水分解することにより得られる、高度に絡み合って枝分かれし、ポリマー状に生成したシリカが挙げられる。

【0011】また多孔質微粒子として、表面が被覆された二重構造を有する多孔質シリカ又はシリカを含む多孔質複合酸化物を用いることができる。このような表面が被覆された二重構造を有する多孔質シリカ又はシリカを含む多孔質複合酸化物は、例えば、特開平7-138105号公報に記載される方法などによって製造することができる。特に、表面が被覆されて二重構造になっている多孔質シリカ微粒子は、粒子の細孔入口が閉塞されて粒子内部の多孔性が保持されることから、好ましく用いられる。

【0012】無機化合物微粒子は、本発明においては上記の多孔質微粒子から区別され、したがって多孔質でないものがこれに該当する。その種類は特に限定されないが、例えば、それぞれ平均粒径が5nm～10μmの範囲にあるシリカ微粒子、アルミナ微粒子、酸化スズ微粒子、酸化アンチモン微粒子、酸化インジウム微粒子のような金属酸化物微粒子、酸化スズーアンチモン複合酸化物微粒子、酸化インジウムスズ複合酸化物微粒子のような複合酸化物微粒子などが挙げられる。中でもシリカ微粒子は、材料そのものの屈折率が低く、かつ強度を有することから、好ましく用いられる。このような無機化合物微粒子を前述した多孔質微粒子とともに存在させることにより、被膜硬度の向上や、帶電防止性などの他の機能の付与が期待される。

【0013】本発明の硬化被膜は、後述するように塗料化して形成されるため、無機化合物微粒子は、水又は有機溶剤中に分散されたコロイド物の状態で用いるのが好ましい。このような無機化合物微粒子のコロイドとしては、通常のものを用いることができる。多孔質でないシリカ微粒子を例にとると、一般にシリカ微粒子コロイドの状態で市販されており、例えば、“スノーテックス20”、“スノーテックスC”、“スノーテックスIPA-ST”、“スノーテックスMIBK-ST”などの“スノーテックス”シリーズとして日産化学工業(株)から販売されているものなどが挙げられる。

【0014】もちろん固体状のシリカ微粒子を塗料中に添加することも可能である。固体状のシリカ微粒子も市販されている。例えば、“AEROSIL 50”、“AEROSIL 130”などの“AEROSIL”シリーズとして日本アエロジル(株)から販売されているもの、“Nipsil E 150K”、“Nipsil E 200”などの“Nipsil”シリーズとして日本シリカ工業(株)から販売されているものなどがある。

【0015】本発明に係る被膜は通常、バインダー成分である硬化性化合物が硬化したものの中に、又はバインダー成分である樹脂の中に、前述した多孔質微粒子及び無機化合物微粒子が分散した状態で形成される。バインダー成分はもちろん、硬化性化合物と樹脂との混合物で

あってもよい。

【0016】バインダー成分を構成する硬化性化合物としては、特に限定されないが、例えば、多官能ラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物、加水分解性有機ケイ素化合物などが、好ましいものとして挙げられる。これらの化合物を2種類以上混合して用いることができる。

【0017】多官能ラジカル重合性化合物は、分子中に少なくとも2個の重合性官能基を有し、ラジカル重合によって硬化する化合物である。具体的には例えば、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物又はそのオリゴマー(以下、「多官能(メタ)アクリロイルオキシ化合物」と呼ぶことがある)であるのが好ましい。ここで、(メタ)アクリロイルオキシ基とは、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基をいい、その他本明細書において、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレートなどというときの「(メタ)」も同様の意味である。

【0018】上に示した多官能(メタ)アクリロイルオキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリートルトリ-又はテトラ-(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリートルトリ-、テトラ-、ペンタ-又はヘキサー(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレートのような、多価アルコールのポリ(メタ)アクリル酸エステル；環状ホスファゼン化合物のホスファゼン環に(メタ)アクリロイルオキシ基が導入されたホスファゼン系(メタ)アクリレート化合物；分子中に少なくとも2個のイソシアナト基を有するポリイソシアネート化合物と、ポリオールの一部の水酸基が(メタ)アクリル酸エステル化された化合物とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物；分子中に少なくとも2個のカルボニル基を有するカルボン酸ハロゲン化物と、ポリオールの一部の水酸基が(メタ)アクリル酸エステル化された化合物とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。これらの化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上混合して用いることができる。また、これらの各化合物が2量体、3量体などとなったオリゴマーであってもよい。

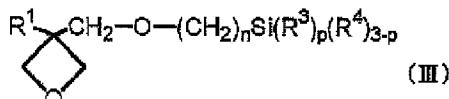
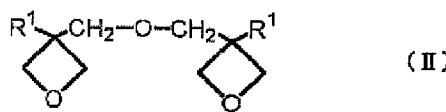
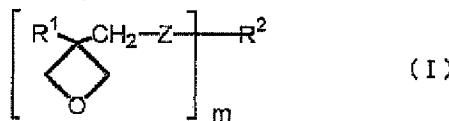
【0019】多官能(メタ)アクリロイルオキシ化合物には、市販されているものもあるので、それを用いることができる。かかる市販品としては、例えば、“NKエステルA-TMM-3L”(新中村化学工業(株)製、ペンタ

エリスリトールトリアクリレート)、"NKエステルA-9530" (新中村化学工業(株)製、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート)、"KAYARAD DPCA" (日本化薬(株)製、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート)、"アロニックス M-8560" (東亞合成(株)製、ポリエステルアクリレート化合物)、"ニューフロンティア TEICA" (第一工業製薬(株)製、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート)、"PPZ" (共栄社化学(株)製、ホスファゼン系メタクリレート化合物) などが例示される。また、溶剤と混合された状態で市販されているものを用いることもでき、かかる溶剤混合型の市販品としては、例えば、"アロニックス UV3701" (東亞合成(株)製)、"ユニディック 17-813" (大日本インキ化学工業(株)製)、"NKハード M-101" (新中村化学工業(株)製) などが挙げられる。

【0020】カチオン重合性化合物は、カチオン重合により硬化する化合物である。具体例としては、オキセタン化合物やエポキシ化合物を挙げることができ、これらの混合物を用いることもできる。

【0021】オキセタン化合物は、分子中に少なくとも1個のオキセタン環を有する化合物である。このようなオキセタン化合物としては、種々のものが使用できるが、好ましい化合物として、下記式(I)～(III)で示されるものを挙げることができる。

【0022】



【0023】式中、R¹ は、水素、フッ素、アルキル基、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基又はアリル基を表し、m は 1 ～ 4 の整数を表し、Z は酸素又は硫黄を表し、R² は m の値に応じて 1 ～ 4 倍の有機基を表し、n は 1 ～ 5 の整数を表し、p は 0 ～ 2 の整数を表し、R³ は水素又は不活性な 1 倍の有機基を表し、R⁴ は加水分解可能な官能基を表す。

【0024】式(I)～(III)において、R¹ がアルキル基の場合、その炭素数は 1 ～ 6 程度であることがで
き、具体的には、メチル、エチル、プロキル、ブチルなど
が挙げられる。またフルオロアルキル基も、炭素数 1
～ 6 程度であることができる。さらにアリール基は、典

型的にはフェニル又はナフチルであり、これらは他の基で置換されていてもよい。

【0025】また、式(I)において R² で表される有機基は、特に限定されないが、例えば、m が 1 の場合は、アルキル基、フェニル基などが、m が 2 の場合は、炭素数 1 ～ 2 の直鎖又は分枝状アルキレン基、直鎖又は分枝状のポリ(アルキレンオキシ)基などが、m が 3 又は 4 の場合は、類似の多価官能基が挙げられる。

【0026】式(III)において R³ で表される不活性な 1 倍の有機基として、典型的には炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が挙げられ、また R⁴ で表される加水分解可能な官能基としては、例えば、メトキシやエトキシなどを包含する炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、塩素原子や臭素原子のようなハロゲン原子などが挙げられる。

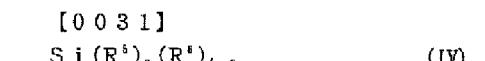
【0027】オキセタン化合物の中でも、分子内にシリル基を有する化合物又はその加水分解縮合物が好ましく用いられる。特に、前記式(III)の化合物をアルカリと水の存在下で加水分解縮合させることによって得られる、オキセタニル基を複数有するシリセスキオキサン化合物(ネットワーク状ポリシロキサン化合物)は、硬い被膜を与えるため、本発明に用いる材料として好適である。

【0028】エポキシ化合物は、分子内にエポキシ基を少なくとも 1 個有する単量体であって、カチオン重合を起こして硬化するものであれば、いずれも使用することができる。例えば、フェニルグリシルエーテル、エチレングリコールジグリシルエーテル、グリセリンジグリシルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン、3, 4-エ

30 ポキシシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペートなどが挙げられる。

【0029】カチオン重合性化合物としては、特に、オキセタン化合物を単独で、又はエポキシ化合物と組み合わせて用いるのが好ましい。この場合、エポキシ化合物は、オキセタン化合物 100 重量部に対し、通常 0 ～ 30 重量部程度、好ましくは 1 ～ 20 重量部程度の割合で添加される。

【0030】加水分解性有機ケイ素化合物は、加水分解性の基を分子内に少なくとも 1 個有し、ケイ素原子に有機基が結合した化合物であって、具体的には、次の式(IV)で示すことができる。



【0032】式中、R⁵ は水素又は不活性な 1 倍の有機基を表し、R⁶ は加水分解可能な官能基を表し、q は 0 ～ 3 の整数を表す。

【0033】式(IV)において R⁵ で表される不活性な 1 倍の有機基として、典型的には、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、フェニルなどを

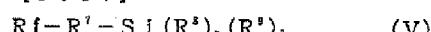
包含するアリール基などが挙げられる。またR¹で表される加水分解可能な官能基としては、例えば、メトキシやエトキシなどを包含する炭素数1～5のアルコキシ基、アセトキシやプロピオニルオキシのようなアシロキシ基、塩素原子や臭素原子のようなハロゲン原子、トリメチルシリルアミノのような置換シリルアミノ基などが挙げられる。よく知られている加水分解性の有機ケイ素化合物を大分類的に挙げると、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物、アシロキシシラン化合物、シラザン化合物などがある。これらの有機ケイ素化合物は、上記式(IV)におけるR¹又はR²の一部として、アリール基、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基などの置換基を有していてもよい。

【0034】具体的な加水分解性有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリクロロシランのようなハロゲン化シラン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランのようなアルコキシシラン化合物、ヘキサメチルジシラザンのようなシラザン化合物などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

【0035】加水分解性の有機ケイ素化合物は、ここに示したような単量体であってもよいし、2量体～10量体程度のオリゴマー又は重合度が10を超えるポリマーのような多量体であってもよい。さらには、上記のような有機ケイ素化合物が加水分解された加水分解生成物であってもよい。加水分解生成物は、上記有機ケイ素化合物に、塩酸、リン酸、酢酸のような酸、又は水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウムのような塩基を加えることにより、生成させることができる。

【0036】また、加水分解性有機ケイ素化合物として、分子中にフッ素原子を有する化合物を用いることもできる。分子中にフッ素原子を有する加水分解性有機ケイ素化合物は、加水分解性の基を分子内に少なくとも1個有し、ケイ素原子にフッ素原子を有する有機基が結合した化合物であって、具体的には、次の式(V)で示すことができる。

【0037】



【0038】式中、Rfは炭素数1～16の直鎖状又は分歧状パーカルオロアルキル基、R'は2価の有機基、R³は水素又は不活性な1価の有機基、R³は加水分解可能な官能基を表し、rは0～2の整数を表す。

【0039】式(V)においてR'は2価の有機基であり、具体的には次のような基が挙げられる。

【0040】-CH₂CH₂-、-CH₂OCH₂CH₂C₆H₅、-CONHCH₂CH₂CH₂-、-CONHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂-、-SO₂NHCH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂OCONHCH₂CH₂CH₂-など。

【0041】また、R³は水素又は不活性な1価の有機基であり、その具体例は、式(IV)中のR³と同様である。R³は加水分解可能な官能基であり、その具体例は、式(IV)中のR³と同様である。

【0042】このような式(V)で示される分子中にフッ素原子を有する加水分解性有機ケイ素化合物として、具体的には例えば、次のようなものを挙げができる。

【0043】CF₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₂F₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₄F₉CH₂CH₂Si(C₆H₅)(OCH₃)₂、C₂F₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₄F₉CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₆F₅CH₂CH₂Si(C₆H₅)(OCH₃)₂、(CF₃)₂CF(CF₃)₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、C₁₀F₂₁CH₂CH₂Si(OCH₃)₃など。

【0044】バインダー成分として樹脂を用いる場合、かかる樹脂は、被膜を形成しうるものであれば特に限定されないが、例えば、メタクリル酸、アクリル酸若しくはそれらのエステル化合物を用いた単独重合体又はそれらの2種以上を用いた共重合体であるアクリル系樹脂や、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。

【0045】本発明において、被膜を形成するために用いる組成物中の各成分の割合は特に限定されないが、多孔質微粒子と無機化合物微粒子とバインダー成分との合計量を基準に、多孔質微粒子が通常20～80重量%、無機化合物微粒子が通常20～80重量%、バインダー成分が通常1～60重量%の範囲である。多孔質微粒子の量があまり少ないと、硬化被膜の屈折率が低下せず、十分な反射防止機能が得られなくなる場合があり、またその量があまり多いと、膜としての強度が低下する。反射防止膜として被膜を形成する場合には、被膜の屈折率が、好ましくは1.20～1.45、より好ましくは1.25～1.41となるよう、多孔質微粒子の添加量を選択するのが好ましい。その際の添加量は、多孔質微粒子

の屈折率によっても異なるが、通常は先述した範囲内であり、より好ましくは20~70重量%である。またバインダー成分は、多孔質微粒子と無機化合物微粒子とバインダー成分との合計量を基準に、5重量%以上、さらには10重量%以上とするのがより好ましい。

【0046】本発明に用いる基材は、透明なものであれば特に限定されないが、例えば、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、トリアセチルセルロース樹脂のような樹脂基材、また無機ガラスのような無機基材などが挙げられる。特に、メチルメタクリレート-スチレン共重合体は、吸温による伸縮が小さく、反射防止板の基材として適している。

【0047】基材は、板(シート)やフィルムなどのように、表面が平らなものであってもよいし、凸レンズや凹レンズなどのように、表面が曲率を有する基材であってもよい。また、表面に細かな凹凸が設けられていてもよい。樹脂基材である場合には、その表面にハードコート層などの他の被膜が形成されていてもよい。

【0048】多孔質微粒子、無機化合物微粒子及びバインダー成分を含む組成物を基材上に塗布して被膜を形成するためには、これらの各成分を含有する塗料として構成する必要がある。塗料には通常、これらの各成分の他に溶剤が含まれ、またバインダー成分の種類によっては重合開始剤も含まれ、さらには必要に応じて各種添加剤が含まれる。

【0049】バインダー成分が紫外線の照射により硬化する化合物、例えば、多官能ラジカル重合性化合物やカチオン重合性化合物である場合には、硬化被膜を形成するために重合開始剤が必要となる。特に、多官能ラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とは、重合機構が異なるため、それぞれ別個に重合開始剤の添加が必要である。

【0050】多官能ラジカル重合性化合物のための重合開始剤には、紫外線を照射することでラジカルを発生する化合物が好ましく用いられる。かかるラジカル重合開始剤としては、ベンジル、ベンゾフェノンやその誘導体、チオキサントン類、ベンジルジメチルケタール類、 α -ヒドロキシアルキルフェノン類、ヒドロキシケトン類、アミノアルキルフェノン類、アシリホスフィンオキサイド類などが好適に使用される。

【0051】これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いることができるほか、多くは二種類以上混合して用いることもできる。また、これらの各種重合開始剤は市販されているので、そのような市販品を用いることができる。市販されている重合開始剤としては、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)から販売されている“IRUGACURE 651”、“IRUGACURE 184”、“IRUGACURE 907”、“IRUGACURE 500”、“DAROCURE 1173”など、

日本化薬(株)から販売されている“KAYACUREBP-100”、“KAYACURE DETX-S”など、川口薬品(株)から販売されている“ハイキュア OBM”など、シェル化学(株)から販売されている“QUANTACURE ITX”など、BASF社から販売されている“LUCIRIN TPO”など、日本シイベルヘグナー(株)から販売されている“ESACUR BB3”などを挙げることができる。

【0052】ラジカル重合開始剤は、多官能ラジカル重合性化合物100重量部に対して、通常0.1~20重量部程度、好ましくは0.5~10重量部程度の割合で添加される。開始剤の量があまり少ないと、多官能ラジカル重合性化合物の紫外線重合性が十分に発揮されず、またその量があまり多くなっても、增量効果が認められず、経済的に不利であるとともに、被膜の光学特性の低下をきたす可能性があるので、好ましくない。

【0053】また、カチオン重合性化合物のための重合開始剤としては、紫外線を照射することでカチオンを発生する化合物が用いられる。かかるカチオン重合開始剤としては、例えば、次の各式で示されるジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などのオニウム塩が好適に使用される。

【0054】 $A_r N_i^+ Z^-$ 、 $(R)_i S^+ Z^-$ 、 $(R)_i I^+ Z^-$

【0055】式中、 A_r はアリール基を表し、 R はアリール基又は炭素数1~20のアルキル基を表し、一分子内に R が複数回現れる場合は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、 Z^- は非塩基性かつ非求核性の陰イオンを表す。

【0056】上記各式において、 A_r 又は R で表されるアリール基も、典型的にはフェニルやナフチルであり、これらは適当な基で置換されていてもよい。また、 Z^- で表される陰イオンとして具体的には、テトラフルオロボレートイオン($B F_6^-$)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートイオン($B(C_6 F_5)_4^-$)、ヘキサフルオロホスフェートイオン($P F_6^-$)、ヘキサフルオロアセネートイオン($A s F_6^-$)、ヘキサフルオロアンチモネートイオン($S b F_6^-$)、ヘキサクロロアンチモネートイオン($S b C l_6^-$)、硫酸水素イオン($H S O_4^-$)、過塩素酸イオン($C l O_4^-$)などが挙げられる。

【0057】これらのカチオン重合開始剤の多くは市販されているので、そのような市販品を用いることができる。市販のカチオン重合開始剤としては、例えば、ダウケミカル日本(株)から販売されている“サイラキュア UVI-6990”、それぞれ旭電化工業(株)から販売されている“アデカオプトマー SP-150”及び“アデカオプトマー SP-170”、ローディアジャパン(株)から販売されている“RHODORSILPHOTOINITIATOR 2074”などが挙げられる。

【0058】これらのカチオン重合開始剤は、カチオン

11

重合性化合物100重量部に対し、通常0.1～2.0重量部程度、好ましくは0.5～1.0重量部程度の割合で添加される。開始剤の量があまり少ないと、カチオン重合性化合物の紫外線重合性が十分に発揮されず、その量があまり多くなっても、增量効果が認められず、経済的に不利であるとともに、被膜の光学特性の低下をきたす可能性があるので、好ましくない。

【0059】なお、バインダー成分がラジカル重合性の化合物とカチオン重合性の化合物の両方を含む場合には、上記のようなラジカル重合開始剤とカチオン重合開始剤の両方を存在させねばよい。また、バインダー成分として加水分解性有機ケイ素化合物を組成物中に含む場合には、硬化を促進するために、酸やアルカリ、有機金属化合物や金属イオンなどの硬化触媒を含有させてよい。

【0060】溶剤は、塗料の濃度や粘度、硬化後の膜厚などを調整するために使用される。用いる溶剤は、適宜選択すればよいが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、2-エトキシエタノール、2-ブロキシエタノール、3-メトキシプロパノール、1-メトキシ-2-ブロパノール、1-エトキシ-2-ブロパノールのようなアルコキシアルコール類、ジアセトンアルコールのようなケトール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類などが挙げられる。溶剤の使用量は、基材の材質、形状、塗布方法、目的とする被膜の膜厚などに応じて適宜選択されるが、通常は、多孔質微粒子と無機化合物微粒子とバインダー成分の合計100重量部あたり、20～10,000重量部程度の範囲である。

【0061】また、塗料中には、安定化剤、酸化防止剤、着色剤、レベリング剤などの添加剤が含有されていてよい。特にシリコーンオイルは、レベリング性を向上させるだけでなく、硬化被膜の表面の滑り性も向上させ、表面硬度も向上させる効果があるので、添加するのが好ましい。

【0062】シリコーンオイルとしては、通常のものが使用でき、具体的には、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、アルキル・アラルキル変性シリコーンオイル、フルオロシリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、メチル水素シリコーンオイル、シラノール基含有シリコーンオイル、アルコキシ基含有シリコーンオイル、フェノール基含有シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、カルボン酸変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル

12

ル、メルカブト変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイルなどが例示される。これらシリコーンオイルは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。シリコーンオイルの添加量は通常、多孔質微粒子と無機化合物微粒子とバインダー成分との合計100重量部に対して、0～2.0重量部である。その量が2.0重量部より多いと、光学性能や膜強度が低下するため、好ましくない。

【0063】以上説明したような塗料を基材の表面に塗布することにより、多孔質微粒子、無機化合物微粒子及びバインダー成分からなる被膜が形成される。基材の表面に塗料を塗布するにあたっては、通常と同様の方法、例えば、マイクログラビアコート法、ロールコート法、ディッピングコート法、フローコート法、スピンドルコート法、ダイコート法、キャスト転写法、スプレーコート法などの方法により塗布すればよい。

【0064】バインダー成分が樹脂である場合は、こうして得られる被膜から溶剤を揮発させることで、その樹脂中に多孔質微粒子及び無機化合物微粒子が分散した硬化皮膜が形成される。溶剤の揮発は、室温で放置して行ってよいし、30～100℃程度での加熱乾燥により行ってよい。乾燥時間は、基材の材質、形状、塗布方法、目的とする被膜の膜厚などに応じて適宜選択される。この際、ある程度加熱して硬化を促進するのも有効である。この説明からもわかるように、本発明でいう「硬化被膜」とは、特にバインダー成分が樹脂自体である場合には、硬化処理が施されていることを必須とするものではなく、溶剤を揮発させて固体とした程度の状態を包含する意味である。

【0065】一方、バインダー成分が硬化性化合物を含有する場合には、上記のようにして得られる被膜にならかの方法で硬化処理が施される。具体的には、バインダー成分が多官能ラジカル重合性化合物やカチオン重合性化合物のような紫外線硬化性の成分を含む場合は、紫外線を照射することにより被膜を硬化させる。また、バインダー成分が加水分解性有機ケイ素化合物のような熱硬化性の成分を含む場合は、加熱することにより被膜を硬化させる。

【0066】紫外線を照射して硬化させる場合、紫外線の照射時間は特に限定されないが、通常は0.1～60秒程度の範囲である。紫外線は通常、10～40℃程度の雰囲気下で照射することができる。照射する紫外線の照射エネルギーは、通常50～3,000mJ/cm²程度である。紫外線の照射量があまり少ないと、硬化が不十分となり、膜の強度が低下する。また紫外線の照射量があまり多くなると、被膜や基材が劣化し、光学特性や機械物性の低下をきたす可能性があるので、好ましくない。

【0067】塗料が溶剤を含有する場合、紫外線は、被膜が溶剤を含有した状態のまま照射してもよいし、溶剤

を揮発させた後に照射してもよい。溶剤を揮発させる場合には、室温で放置してもよいし、30～100℃程度で加熱乾燥してもよい。乾燥時間は、基材の材質、形状、塗布方法、目的とする被膜の膜厚などに応じて適宜選択される。紫外線照射によって硬化被膜を形成した後、硬化被膜をより強固なものとするために、さらに加熱処理を施してもよい。加熱温度と時間は適宜選択されるが、通常50～120℃で30分～24時間程度である。

【0068】被膜を加熱により硬化させる場合、加熱温度と時間は特に限定されないが、通常は50～120℃の温度範囲で1分～5時間程度が適用される。塗料が溶剤を含有する場合、加熱硬化は、被膜が溶剤を含有した状態のまま行ってもよいし、溶剤を揮発させた後に行つてもよい。溶剤を揮発させる場合には、室温で放置してもよいし、30～100℃で加熱乾燥してもよい。乾燥時間は、基材の材質、形状、塗布方法、目的とする被膜の膜厚などに応じて適宜選択される。

【0069】バインダー成分は、紫外線硬化性化合物と熱硬化性化合物の両方を含むこともでき、この場合には、紫外線照射及び加熱を順次施して、被膜を硬化させる。この場合の紫外線照射と加熱の順序は任意であり、どちらを先に行つてもよい。また、加熱硬化、紫外線照射の順に行つた後、さらに加熱するといったように、加熱硬化を紫外線照射の前後に行ふことも可能である。

【0070】形成された硬化被膜は、膜厚が通常0.01～1μmの範囲となるようにするのが好ましい。膜厚が0.01μmに満たなくても1μmを超えて、反射防止膜としての機能が低下しやすい。

【0071】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、実施例で得た基材は、以下の方法で反射率を評価した。

【0072】【反射率の測定方法】基材の測定面側とは反対側の面をスチールウールで粗面化し、黒色ペンキを塗って乾燥し、次いで測定面の入射角度5°における絶対鏡面反射スペクトルを紫外線可視分光光度計【UV-3

実施例1と同じ多孔質シリカ微粒子の20%ゾル

120部

実施例1と同じシリカ微粒子（非多孔質）の30%ゾル

80部

実施例1と同じオキセタン化合物

12部

実施例1と同じ光カチオン重合開始剤

0.5部

実施例1と同じシリコーンオイル

1.5部

イソプロピルアルコール

2,486部

2-ブトキシエタノール

300部

【0077】得られた透明基材の評価結果を表1に示した。この基材の被膜について、反射スペクトルから屈折率を計算すると1.37であり、同じく反射スペクトルから計算した膜厚は128nmであった。この基材も、干

100”、（株）島津製作所製】を用いて測定し、反射率が最小値を示す波長とその反射率の最小値を求めた。

【0073】実施例1

表面がエチルシリケートの加水分解物で被覆された粒径20～70nmの多孔質シリカ微粒子をイソプロピルアルコール中に20%分散させたゾルを120部、粒径10～20nmのシリカ微粒子（非多孔質）をイソプロピルアルコール中に30%分散させたゾル（“スノーテックスIPA-ST”：日産化学工業（株）から入手）を100

部、3-エチル-3-[{3-(トリエトキシシリル)プロポキシ}メチル]オキセタン【式(III)において、R'=エチル、R'=エトキシ、n=3、p=0の化合物】の加水分解縮合物であるオキセタニルシリセスキオキサンを6部、光カチオン重合開始剤“RHODORSIL PHOTON INITIATOR 2074”【化学名：p-クミル-p-トリリヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ローディアジャパン（株）から入手】を0.5部、メチルハイドロジェンシリコーンオイル“KF99”（信越化学工業（株）から入手）を1.5部、イソプロピルアルコールを2,472部、及び2-ブトキシエタノールを300部混合し、分散させて塗料を得た。

【0074】この塗料に、ステレン単位を約40%含むメチルメタクリレート-ステレン共重合体樹脂板【日本アクリエース（株）製の“アクリエースMS”】を浸漬し、引上速度2.4cm/minでディップ塗布して、室温で1分以上乾燥させた後、60℃で10分間乾燥させた。乾燥後、高圧水銀ランプ【ウシオ電機（株）製の“UVC-3533”】により約1,000mJ/cm²のエネルギーで紫外線を照射して、反射防止性能を有する透明基材を得た。この透明基材の評価結果を表1に示した。この基材の被膜について、反射スペクトルから屈折率を計算すると1.33であり、同じく反射スペクトルから計算した膜厚は139nmであった。この基材は、干涉色による反射光の着色が少なかった。

【0075】実施例2

塗料の組成を次のように変えた以外は、実施例1と同様にして、反射防止性能を有する透明基材を作製した。

【0076】

干涉色による反射光の着色が少なかった。

【0078】実施例3

塗料の組成を次のように変えた以外は、実施例1と同様にして、反射防止性能を有する透明基材を作製した。

【0079】

実施例1と同じ多孔質シリカ微粒子の20%ゾル	120部
シリカ微粒子の30%ゾル“スノーテックス MIBK-ST” ¹¹⁾	80部
多官能ラジカル重合性化合物“NKハード M-101” ¹²⁾	15部
実施例1と同じシリコーンオイル	2部
メチルイソブチルケトン	2,783部

¹¹⁾ “スノーテックス MIBK-ST”：粒径10～20nmのシリカ微粒子(非多孔質)がメチルイソブチルケトン中に30%分散したゾル、日産化学工業(株)製。

¹²⁾ “NKハード M-101”：多官能ウレタンアクリレートオリゴマーを80%と光ラジカル開始剤を含む溶液、新中村化学工業(株)製。

【0080】得られた透明基材の評価結果を表1に示した。この基材の被膜について、反射スペクトルから屈折率を計算すると1.34であり、同じく反射スペクトルから計算した膜厚は112nmであった。この基材も、干渉色による反射光の着色が少なかった。

【0081】実施例4

次の組成で塗料を調製した。

【0082】

実施例1と同じ多孔質シリカ微粒子の20%ゾル	90部
実施例3と同じ“スノーテックス IPA-ST”(30%ゾル)	60部
テトラエトキシシラン	24部
0.1N塩酸	24部
実施例1と同じシリコーンオイル	2部
イソプロピルアルコール	2,500部
2-ブロキシエタノール	300部

【0083】この塗料に、ステレン単位を約40%含むメチルメタクリレート-ステレン共重合体樹脂板(日本アクリエース(株)製の“アクリエースMS”)を浸漬し、引上速度24cm/minでディップ塗布して、室温で5分以上乾燥させた後、80℃で20分間加熱処理し、反射防止性能を有する透明基材を得た。この透明基材の評価結果を表1に示した。この基材の被膜について、反射スペクトルから屈折率を計算すると1.32であり、同じく反射スペクトルから計算した膜厚は91nmであった。この基材も、干渉色による反射光の着色が少なかった。

【0084】

【表1】

最小反射率 最小反射率を示す波長

実施例1	1.17%	740nm
実施例2	1.22%	700nm
実施例3	1.39%	600nm
実施例4	1.41%	480nm

30 【0085】

【発明の効果】本発明の硬化被膜を有する透明基材は、反射防止性能に優れ、かつ反射光の干渉による着色も少ないので、ディスプレイ等の保護板として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C 09 D 183/00

201/00

G 02 B 1/11

識別記号

F I

マーク(参考)

C 09 D 183/00

201/00

G 02 B 1/10

A

Fターム(参考) 2K009 AA04 BB02 BB13 BB24 BB28
CC09 CC26 CC42 DD02 DD05
DD06
4F100 AA20B AA20H AKI2 AK25
AL01 AL05B AS00B AT00A
BA02 DB01B DE10B EJ54
EJ542 EJ82 EJ822 EJ86
EJ862 GB41 JB12B JN06
JN06B JN18B YY00B
4J038 DB002 DF021 DL031 DL051
DL081 DL091 DL101 DL171
FA111 FA211 FA261 FA281
GA15 HA446 NA01 NA19